

# SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

Publication number: JP3219563

Publication date: 1991-09-26

Inventor: NAKANISHI TSUNEO; KOSEKI KAZUO; MARUYAMA SHINICHI; HARUFUJI YASUYUKI

Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD

Classification:

- International: H01M8/02; H01M8/12; H01M8/24; H01M8/02; H01M8/12; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/02; H01M8/12; H01M8/24

- European:

Application number: JP19890147291 19890608

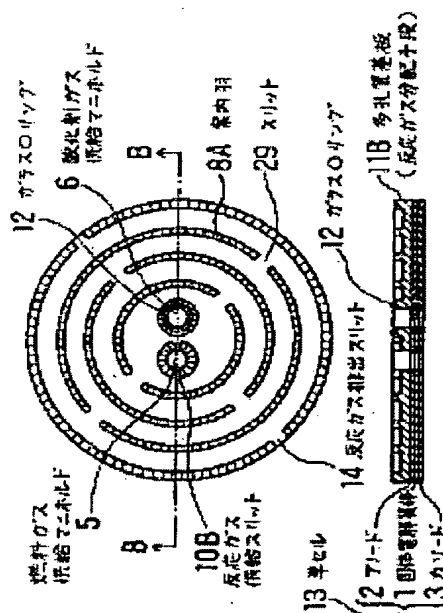
Priority number(s): JP19890147291 19890608; JP19890118302 19890511; JP19890135608 19890529; JP19880184132 19880723; JP19880207898 19880822; JP19880221545 19880905; JP19880276532 19881101; JP19890092736 19890412

Report a data error here

## Abstract of JP3219563

**PURPOSE:** To form a solid electrolyte type fuel cell excellent in reliability and characteristic by radially introducing a reaction gas between the center part and peripheral part of a reaction gas distributing device to dispense with the necessity of the whole gas seal between respective fuel cell members.

**CONSTITUTION:** A flat type single cell 13 in which electrodes of a cathode 3 and an anode 2 are arranged on both main surfaces of a solid electrolyte 1 and a reaction gas distributing device 11A for separately supplying both reaction gases of an oxidizing agent gas and a fuel gas to both the electrodes are laminated to form a solid electrolyte type fuel cell. The reaction gases are introduced between the center part and peripheral part of the cell, and the electric connection with the single cell 13 is performed by the guide blades 8A of the distributing devices 4A, 11A, 11b. The reaction gases are supplied to or exhausted from the anode 2 and cathode 3 of the single cell 3 in parallel through the center part of the laminated single cell 13 and distributing devices 4A, 11A, 11B by manifolds 5, 6. Hence, the whole gas seal between respective cell members is not required.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-219563

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

H 01 M 8/02  
8/12  
8/24

識別記号

R 9062-5H  
R 9062-5H  
R 9062-5H

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月26日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全 15 頁)

⑮ 発明の名称 固体電解質型燃料電池

⑯ 特 願 平1-147291

⑰ 出 願 平1(1989)6月8日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)7月23日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-184132

㉑ 発 明 者 仲 西 恒 雄 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

㉒ 発 明 者 小 関 和 雄 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

㉓ 発 明 者 丸 山 晋 一 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

㉔ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉕ 代 理 人 弁理士 山口 巖

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 固体電解質型燃料電池

2. 特許請求の範囲

1) 固体電解質体の両主面にカソードとアノードの電極を配してなる平板型単セルと、この単セルの両電極に酸化剤ガスと燃料ガスの両反応ガスを個別に供給する反応ガス分配手段とを積層してなる固体電解質型燃料電池において、

(1) 中央部と周辺部との間に反応ガスを導くとともに、単セルとの間の電気的接続を行う案内羽を有する反応ガス分配手段と、

(2) 積層された単セルと反応ガス分配手段の中央部を貫通し、単セルのアノードとカソードにつきそれぞれ反応ガスを並列的に給気もしくは排気するマニホールド、とを備えることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

2) 固体電解質体の両主面にカソードとアノードの電極を配してなる平板型単セルと、この単セルの両電極に酸化剤ガスと燃料ガスの両反応ガスを個別に供給する反応ガス分配手段とを積層してなる

固体電解質型燃料電池において、

(1) 中央部と周辺部との間に反応ガスを導くとともに、単セルとの間の電気的接続を行う案内羽と、周辺部に反応ガス排出用の反応ガス排出スリット、とを有する反応ガス分配手段と、

(2) 積層された単セルと反応ガス分配手段の中央部を貫通し、単セルのアノードとカソードにつきそれぞれ反応ガスを並列的に給気するマニホールドと、

(3) 単セルと反応ガス分配手段の積層されたセルスタックの周囲に設けられ、セルスタック周囲に発生する燃焼炎をさえぎる遮炎体と、

(4) 前記セルスタックと前記遮炎体を予熱室を介して収納する新熱体、とを備えることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

3) 固体電解質体の両主面にカソードとアノードとを配してなる平板型単セルと、この単セルの両電極に酸化剤ガスと燃料ガスの両反応ガスを個別に供給する反応ガス分配手段とを積層してなる固体電解質型燃料電池において、

(1) 中央部と周辺部との間に反応ガスを導くとともに、単セルとの間の電気的接続を行う案内羽および周辺部に設けられた反応ガスシール用の案内羽とを有する反応ガス分配手段と、

(2) 積層された単セルと反応ガス分配手段の中央部を貫通し、単セルのアノードとカソードにつきそれぞれ反応ガスを並列的に給気もしくは排気するマニホールドおよび積層された単セルと反応ガス分配手段の周辺部で前記反応ガスシール用の案内羽の内側を貫通するマニホールドと、

(3) 単セルと反応ガス分配手段の積層されたセルスタックを収容するスタック室に隣接するとともに防炎壁でスタック室と仕切られた燃焼室、とを備えることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

4) 反応ガス管よりなるマニホールドを備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

5) 反応ガス流通孔よりなるマニホールドを備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

- 3 -

ある蓋板、とからなる反応ガス分配手段を備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

13) ガスシール用のガラスリングを備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

14) ガスシール用のセラミックス封止部を備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

15) 反応ガス分配手段の周辺部に反応ガス排出スリットを備えることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

16) 反応ガス分配手段の周辺部に設けられた反応ガスガスシール用の案内羽と、積層された単セルと反応ガス分配手段の周辺部でかつ前記ガスシール用の案内羽の内側を貫通するマニホールド、とを備えることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

17) 燃炎体と断熱容器との間の予熱室に燃料ガス改質器と酸化剤ガス外部供給管とを備えることを

6) 反応ガスを直線状に導く案内羽を備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

7) 反応ガスをジグザグに導く案内羽を備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

8) 反応ガスをらせん状に導く案内羽を備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

9) 自立性の薄板状単セルを備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

10) 蓋板に支持された膜状単セルを備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

11) 自立性で緻密質の薄板状反応ガス分配手段を備えることを特徴とする請求項1,2 または3記載の固体電解質型燃料電池。

12) 案内羽のある多孔質蓋板と、緻密質のセパレータ膜を一つの主面に支持し他の主面に案内羽の

- 4 -

特徴とする請求項2記載の固体電解質型燃料電池。

18) 燃炎体と断熱容器との間の予熱室に反応ガス外部供給管を備えることを特徴とする請求項2記載の固体電解質型燃料電池。

19) マニホールドと接続し、かつ燃焼室の内部を貫通する反応ガス外部供給管と、マニホールドと接続しかつ燃焼室の内部に管端を開放する反応ガス外部排出管とを備えることを特徴とする請求項3記載の固体電解質型燃料電池。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

この発明は固体電解質を用い電気化学反応によってその自由エネルギーを電気エネルギーに変換する固体電解質型燃料電池に係り、特に信頼性や特性および熱効率に優れる固体電解質型燃料電池に関する。

#### (従来の技術)

従来のガスタービンやジェゼルエンジンのような熱機関を利用する発電装置では、その発電効率がカルノーサイクルによって制限を受けるのに対

- 5 -

- 5 -

し、燃料電池の発電効率は電気化学反応の自由エネルギーの変化とエンタルピーとの関係に依存するので、熱機関より高くなることが期待される。したがって、燃料電池を発電装置として利用することは資源の有効利用になり、それにとまってCO<sub>2</sub>の排出量が相対的に少なくなるのみならず、NO<sub>x</sub>の排出も極めて少なく、大気汚染による環境悪化に歯止めをかける有力な手段の一つとして将来が期待されている。

燃料電池は、電解質板を酸素極（カソード）と燃料極（アノード）で挟んだ構造になっており、酸素極側には酸素または空気を供給し、燃料極側には水素または天然ガス、メタノール、石油などの改質ガス、さらに石炭ガスなどを供給することにより、電気を化学的に取り出すとともに水も生成するものである。燃料電池は電解質の種類によって分類され、アルカリ型、りん酸型、熔融炭酸塩型および固体電解質型などが主として開発されている。固体電解質型燃料電池は、電解質に固体酸化物を用い、900～1000℃で運転される。

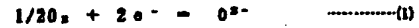
- 7 -

面が広くなる。

固体電解質型燃料電池のセル構造は大きく2つに分類される。一つは米国特許第3,460,991号公報、1983ナショナル・フュエル・セル・セミナー(National Fuel Cell Seminar)Nov. 13-16 1983 Orlando, Florida p78 及び1985フュエル・セル・セミナー(Fuel Cell Seminar)May. 19-22 1985 Tucson, Arizona p95によって開示されている円筒形のもの、もう一つは米国特許第3,554,808号公報、米国特許第4,490,445号公報、1983ナショナル・フュエル・セル・セミナー(National Fuel Cell Seminar)Nov. 13-16 1983 p74によって開示されている平板形である。固体電解質型燃料電池は主要材料がセラミックスであるため機械的にもろく、熱膨張差やセル内の発電の不均一さによって発生する熱応力によって破損しやすい問題があり、長い間実現できなかった。しかし、上記の特許によって明らかにされているように電解質材とはほぼ同じ熱膨張係数の電極やセパレータ材料が見出され、実際に電池を試作して発電試験が出来るようにな

- 9 -

固体電解質型燃料電池においては、例えばイットリウムで安定化されたジルコニア固体電解質(ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の中を酸素イオン(O<sup>2-</sup>)が移行する。酸素極での反応は



燃料極での反応は



電池全体の反応としては



となり、熔融炭酸塩型と共にCOが直接燃料として使える特長がある。したがって、天然ガス、メタノール、石油などの改質ガスをCO変成器を介さないで燃料電池に直接供給できる上に、運転温度が1000℃と高く、燃料極にPtを使用しているので、燃料ガスの改質を電池の中で行えるため改質器が不要になって燃料供給システムが他の燃料電池より極めて簡素になる特徴がある。また、燃料電池からの排出ガスは高温であるため、排熱の利用範

- 8 -

った。特に1983ナショナル・フュエル・セル・セミナー(National Fuel Cell Seminar)Nov. 13-16 1983 Orlando, Florida p78は熱膨張を逃げることを重視した構造になっているので、単セルごとの信頼性は高くなるが、まだセル間の接合部にはニッケル・フェルト・パッド(nickel felt pad)を用いており、熱膨張を十分に吸収できない問題があり、かつ電流が薄い電極の面方向に沿って流れる構造のため、抵抗損失が大きくなり、発電密度が低くなる欠点がある。

平板形電池の内1983ナショナル・フュエル・セル・セミナー(National Fuel Cell Seminar)Nov. 13-16 1983 Orlando, Florida p74で発表されたものは、電解質、電極およびセパレータを一体焼結したモノリシック構造であり、出力密度が極めて高くなる特長があるが、製法に高度な技術を必要とするのみならず、熱膨張はほとんど逃げられない構造になっているので、大きいものが出来ず適用範囲が限定される欠点がある。また、米国特許第4,490,445号公報の燃料電池は、電解質である

- 10 -

$ZrO_2 - Y_2O_3$  の円板状薄膜 (厚さ 0.01 ~ 0.02 inch) の両側に電極 (厚さ 0.003 ~ 0.005 inch) を塗り付けて焼結したものを単セルとして、それをリブ付のセパレート板で挟んだ構造である。タイトなガスシールを設けていないのでセルごとの熱膨張は逃げることができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながらこのような燃料電池においては、反応ガスは単セルの主面上を直径に沿って流れるので反応ガスのパスが長くなりやすく、反応ガスの濃度勾配が大きくなって、セル面上の電池の出力分布の不均一性が増大するという問題がある。

この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は電池の各部材が相互に自由にスライドできるうえ、反応ガスのパスが短くなるようにして、燃料電池の温度変化に際して電池部材の熱破壊がなく信頼性に優れるうえ特性に優れる固体電解質型燃料電池を提供すること、あわせて排気ガスの燃焼熱を利用することにより、熱効率に優れる固体電解質型燃料電池を提供することにある。

-11-

もに、単セルとの間の電気的接続を行う案内羽 8A と、周辺部に反応ガス排出用の反応ガス排出スリット 14、とを有する反応ガス分配手段 4A, 11A, 11B と、

(2) 積層された単セルと反応ガス分配手段の中央部を貫通し、単セルのアノードとカソードにそれぞれ反応ガスを並列的に給気するマニホールド 5, 6 と、

(3) 単セルと反応ガス分配手段の積層されたセルスタックの周囲に設けられ、セルスタック周囲に発生する燃焼炎 23 をさえぎる遮炎体 18 と、

(4) 前記セルスタックと前記遮炎体を予熱室を介して収納する断熱体 17A、とを備えること、

3) 固体電解質体の両主面にカソードとアノードとを配してなる平板型単セルと、この単セルの両電極に酸化剤ガスと燃料ガスの両反応ガスを個別に供給する反応ガス分配手段とを積層してなる固体電解質型燃料電池において、

(1) 中央部と周辺部との間に反応ガスを導くとともに、単セルとの間の電気的接続を行う案内羽 8B

〔課題を解決するための手段〕

上述の目的はこの発明によれば、

1) 固体電解質体の両主面にカソードとアノードの電極を配してなる平板型単セルと、この単セルの両電極に酸化剤ガスと燃料ガスの両反応ガスを個別に供給する反応ガス分配手段とを積層してなる固体電解質型燃料電池において、

(1) 中央部と周辺部との間に反応ガスを導くとともに、単セルとの間の電気的接続を行う案内羽 8A を有する反応ガス分配手段 4A, 11A, 11B と、

(2) 積層された単セルと反応ガス分配手段の中央部を貫通し、単セルのアノードとカソードにそれぞれ反応ガスを並列的に給気もしくは排気するマニホールド 5, 6、とを備えること、

2) 固体電解質体の両主面にカソードとアノードの電極を配してなる平板型単セルと、この単セルの両電極に酸化剤ガスと燃料ガスの両反応ガスを個別に供給する反応ガス分配手段とを積層してなる固体電解質型燃料電池において、

(1) 中央部と周辺部との間に反応ガスを導くことと

-12-

および周辺部に設けられた反応ガスシール用の案内羽 8B とを有する反応ガス分配手段 4C, 11C, 11D と、

(2) 積層された単セルと反応ガス分配手段の中央部を貫通し、単セルのアノードとカソードにそれぞれ反応ガスを並列的に給気もしくは排気するマニホールド 27, 28 および積層された単セルと反応ガス分配手段の周辺部で前記反応ガスシール用の案内羽の内側を貫通するマニホールド 5, 6 と、

(3) 単セルと反応ガス分配手段の積層されたセルスタックを収容するスタック室に隣接するとともに防災室 32 でスタック室と仕切られた燃焼室 30、とを備えること、により達成される。

単セルは自立性の薄板状にあるいは基板上に支持して膜状に形成することができる。自立性の単セルは支持体となる基板を使用しない。反応ガス分配手段についても同様で自立性で緻密質の薄板状体であるセパレート板かまたは案内羽を有する多孔質基板と、緻密質のセパレート膜を一つの主面に支持し他の主面に案内羽を有する多孔質若しくは緻密質の基板とから形成される分配手段のい

-13-

-14-

ずれかを使用することができる。マニホールドは単セルのアノードに燃料ガスを供給し、あるいは反応後の燃料ガスを排出する。また単セルのカソードに酸化剤ガスを供給し、あるいは反応後の酸化剤ガスを排出する。マニホールドは反応ガス管によりこれを形成し、あるいは単セルと反応ガス分配手段の厚さ方向に形成された反応ガス流通孔を重合することによって形成することができる。反応ガス分配手段の案内羽は反応ガスを単セルの中央部と周辺部の間に移動させる。反応ガスの流れ方には直線状、ジグザグ、らせん状等が可能である。また反応ガス分配手段の最外周辺部にガスシール用の案内羽を設けることができる。このとき反応ガスは単セルと反応ガス分配手段の積層されたセルスタックの周囲に排出されることがない。反応ガス排出スリットを用いると、セルスタックの周囲に排出できる。ガスシールは単セルと反応ガス分配手段の全体につき行うことは要せず、局部的にガラスリングを用いて行うことができる。ガラスリングに替えてセラミックス接着材による

-15-

利用することができる。

〔実施例〕

〔実施例 1〕

次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。第 1 図はこの発明の実施例に係るセルスタックのセパレータ膜つき多孔質基板を示し、第 1 図(a)は平面図、第 1 図(b)は第 1 図(a)の A-A 矢視図である。多孔質基板 11A(反応ガス分配手段)はランタンマンガンナイト( $\text{LaMnO}_3$ )を用いて形成される。セパレータ膜 4A は緻密なランタンクロマイト( $\text{LaCrO}_3$ )層で形成される。セパレータ膜 4A も反応ガス分配手段の 1 部である。セパレータ膜つき多孔質基板 11A の中央部には反応ガス流通孔である酸化剤ガス供給マニホールド 6 と燃料ガス供給マニホールド 5 とが設けられる。酸化剤ガス供給マニホールド 6 には反応ガス供給スリット 10A が形成される。多孔質基板 11A には酸化剤ガスを導くリブ状の案内羽 8A、酸化剤ガスを放射状にガイドするスリット 29、また酸化剤ガス排出用の反応ガス排出スリット 14 が設けられる。また燃料ガス供給マニホールドを形

-17-

封止も可能である。セルスタックの周囲に反応ガスを排出するときは、セルスタック周囲の焚室において燃焼炎が生ずる。このときは燃料ガス改質器と酸化剤ガス外部供給管、または反応ガス外部供給管を燃焼炎の熱を利用して加熱することができる。セルスタックの周囲の焚室に反応ガスを排出しないときは、マニホールドにより各排出ガスを集めスタック室と隔離された燃焼室で排出ガスを反応させる。

〔作用〕

反応ガスは反応ガス分配手段に対しその中央部にあるマニホールドと周辺部との間を流れるので燃料電池各部材間の全体的なガスシールの必要性がなくなる。ガスシールはマニホールド近傍等で局部的に行うことができる。また反応ガスは中央部と周辺部の間を流れるので反応ガスのパスが短くなり、反応ガスの濃度勾配が少なくなる。セルスタックより排出された反応ガスは速炎体とセルスタックの間であるいはセルスタックと仕切られた燃焼室で反応して燃焼するのでその燃焼熱を有効に

-16-

成するリブにはガスシール用にガラスリング 12 が装着される。第 2 図はこの発明の実施例に係るセルスタックの単セルつき多孔質基板を示し、第 2 図(a)は平面図、第 2 図(b)は第 2 図(a)の B-B 矢視図である。多孔質基板 11B(反応ガス分配手段)はニッケル-ジルコニア( $\text{Ni-ZrO}_2$ )サーメットを用いて形成される。多孔質基板 11B 上には単セル 13 が形成される。単セル 13 はイットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )で安定化された緻密質のジルコニアからなる固体電解質体 1、多孔質の  $\text{Ni-ZrO}_2$  サーメットからなるアノード 2、多孔質のランタンマンガンナイトからなるカソード 3 から構成される。単セル 13 つき多孔質基板 11B の中央部には酸化剤ガス供給マニホールド 6 と燃料ガス供給マニホールド 5 とが設けられる。燃料ガス供給マニホールド 5 には反応ガス供給スリット 10B が形成される。多孔質基板 11B には燃料ガスを導くリブ状の案内羽 8A、燃料ガスを放射状にガイドするスリット 29、また燃料ガス排出用の反応ガス排出スリット 14 が設けられる。酸化剤ガス供給マニホールド 6 を形成する基板のリブ

-18-

にはガスシール用にガラスリング12が装着される。セパレータ膜つき多孔質基板11Aは次のようにして調製される。縦と横が300mm×300mmで厚さ2mmのリブ状案内羽つき多孔質基板の平坦な主面上にランタンクロマイトを緻密にプラズマ焼結し、厚さ40μmのセパレータ膜4Aが形成される。単セルつき多孔質基板11Bは次のようにして調製される。縦と横が300mm×300mmで厚さ2mmの多孔質基板の平坦な主面にNi-ZrO<sub>2</sub>サーメットが多孔質にプラズマ焼結され、厚さ100μmのアノード2が形成される。アノード2の上にイットリアで安定化されたジルコニアが焼結され、厚さ30μmの緻密な固体電解質体1が形成される。続いてランタンマンガンナイトがプラズマ焼結され、厚さ800μmの多孔質なカソード3が形成される。ランタンマンガンナイトを用いた多孔質基材は、緻密質にすることもできる。しかしこの場合においてもランタンマンガンナイトは還元性ふん囲気で還元されるので緻密質のランタンクロマイトからなるセパレータ膜は必要である。第3図はこの発明の実施例に

-19-

3に酸化剤ガスが分配される。一方燃料ガスはNi-ZrO<sub>2</sub>サーメットからなる多孔質基板11Bに流される。燃料ガスは酸化剤ガスと同様に流れ、単セルのアノード2に燃料ガスが分配される。セパレータ膜4Aは酸化剤ガスと燃料ガスが相互に混触する事を防止する。電気化学反応により単セルに発生した起電力(0.5~0.9V)は直列的に加算される。ランタンマンガンナイトからなる多孔質基板11Aやランタンクロマイトからなるセパレータ膜4AおよびNi-ZrO<sub>2</sub>サーメットからなる多孔質基板11Bは電子電導性があり、電流を直列的に流すことができる。

セパレータ膜4Aは多孔質基板11A上に焼結され物理的に接合しているので相互に自由に熱膨張収縮してスライドすることができる。単セル13と多孔質基板11Bとの関係、単セルを構成するアノード2、固体電解質体1、カソード3間の関係についても同様である。セパレータ膜つき多孔質基板11Aと単セルつき多孔質基板11Bを積層したセルスタックにおいても、セパレータ膜4Aと多孔質基

-21-

板するセパレータ膜つき多孔質基板11Aと単セルつき多孔質基板11Bを交互に積層したセルスタックを示す断面図である。反応ガス供給スリット10A、10Bを通じて反応ガスの供給される様子が矢印で示される。右列の矢印は酸化剤ガスの流れ、左列の矢印は燃料ガスの流れである。積層によって反応ガス流通孔がつながり各反応ガスを並列的に反応ガス分配手段に供給するマニホールドが形成される。第4図は第3図のA部を示す部分拡大図で第4図(a)は加熱前の状態を示す断面図、第4図(b)は加熱後の状態を示す断面図である。加熱によってガラスリング12が熔融し、液体シールが行われる。ガラスリング12の装着される基板のリブはその内壁にセラミックセメント等を用いて目詰部34が形成される。反応ガスは目詰部34を透過することができない。

ランタンマンガンナイトからなる多孔質基板11Aには酸化剤ガスが流される。酸化剤ガスは案内羽8Aとスリット29により多孔質基板11Aの周辺部に向かってジグザグに流れるので単セルのカソード

-20-

板11Bとの間、単セル13と多孔質基板11Aとの間はセルスタックの温度変化により自由に熱膨張収縮してスライドすることができる。これは反応ガスを反応ガス分配手段の中央部と周辺部の間に放射状に導くためにセパレータ膜つき多孔質基板11Aと単セルつき多孔質基板11Bを積層するだけで足りるからである。ガスシールは多孔質基板11A、11Bについてマニホールド近傍のガラスリング12による局部的なシールに限定される。ガラスリングによるガスシールは前述のように液体シールとなるからセルスタック各構成部材の熱膨張収縮を妨げることがない。また反応ガスは放射状に流れるために反応ガスのパスが短くできる。これはセパレータ膜4Aや単セル13を基板上に形成する支持膜方式にとって極めて有利である。支持膜方式は大面積のセルスタックを可能にするために反応ガスのパスが長くなっていくからである。反応を終了した反応ガスはセルスタックの周辺から排出され燃焼する。

(実施例2)

-22-

第5図はこの発明の異なる実施例に係るセルスタックを示し、第5図(a)は断面図、第5図(b)は第5図(a)のC-C矢視図である。燃料ガスである水素ガスが燃料ガス供給マニホールド5によってセパレート板4B(反応ガス分配手段)に導入される。反応ガスである酸素ガスが酸化剤ガス供給マニホールド6によって自立性の薄板であるセパレート板4Bに導入される。酸化剤ガスと燃料ガスはセパレート板4Bの二つの主面に反応ガス供給孔10Bを介してそれぞれ分離して導入される。反応ガス供給マニホールドはイットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )で安定化されたジルコニア製の反応ガス管である。セパレート板4Bはランタクロマイト( $\text{LaCrO}_3$ )製で0.5~2mm厚に緻密に焼成される。ランタクロマイトは電子電導性があり、酸化ふん固気においても酸化されることがない。さらにランタクロマイトはイットリアで安定化されたジルコニアに近似した熱膨張率を示す。単セル13はこのランタクロマイトにより直列に接続される。セパレート板4Bの二つの主面にはそれぞれ案内羽8Aが設けられる。この

-23-

と反応ガス供給マニホールド5,6との間にセラミック封止部7を形成することによってふさぐことができる。この封止部7によって発生する熱応力は小さいので全体としての熱応力は小さいままである。周辺部に達した反応ガスはここで燃焼し、燃料電池の温度を所定の高温度に維持する。

単セルは第5図では円板形状としているがこれに限定されるものでなく角形のものでもよい。また案内羽8Aも電池特性が最大になるようガス等配を考慮した設計を自由になし得る。

また反応ガス供給マニホールド5,6は2本とせず1本にまとめることも可能である。この場合は反応ガス供給マニホールドの内部を2つの反応ガスが分離して流れる。この場合、貫通孔の数が減るメリットがある。

第6図は案内羽8Aの変形例に係るセルスタックを示し、第6図(a)は平面図、第6図(b)は第6図(a)のD-D矢視図である。案内羽8Aはらせん状に形成される。案内羽8Aのピッチはセルスタックの直径により最適値に選ばれる。反応ガスを単セル13に

-25-

案内羽8Aはセパレート板4Bの中央部から周辺部に向かって反応ガスを導く。酸化剤ガスはこのようにして単セルのカソード3に到達する。一方燃料ガスは単セルのアノード2に到達する。

固体電解質体1はイットリアで安定化された自立性の薄板状ジルコニアで50~500 $\mu$ m厚に調製される。固体電解質体1の主面にはアノード2とカソード3が焼きつけられる。アノード2として $\text{Ni-ZrO}_2$ が使われる。厚さは0.01~1mmに選ばれる。カソード3はランタンマンガンナイトが使用される。共に多孔質に調製される。

このような構成の燃料電池においては単セル13とセパレート板4Bとはガスシールを要しない。従って単セル13とセパレート板4Bとは単に交互に積み重ねるだけでよい。そのために熱膨張の過程で単セル13とセパレート板4Bとは相互に自由にスライドするので熱応力の発生がない。反応ガス供給マニホールド5,6とマニホールド用の単セル13とセパレート板4Bに設けられた貫通孔との間の間隙は、セパレート板4Bにシール壁9を設け、シール壁9

-24-

均等に流すことができ、排ガスを1箇所に集めることができる。

第7図はガスシールの変形例に係るセルスタックを示す断面図である。円形の固体電解質体1にアノード2とカソード3の積層された単セル13と円形のセパレート板4Bとが交互に積層され、反応ガス管である燃料ガス供給マニホールド5と酸化剤ガス供給マニホールド6とが貫通する。他に反応ガス管である燃料ガス排出マニホールドと酸化剤ガス排出マニホールドとが貫通するがこれは図示を省略している。アノード2にはガラス貯留部16Aが設けられ内部にガラスリング12Bが装填される。カソード3には突起部15Aが設けられる。セパレート板4Bの上面にはガラス貯留部16B、下面には突起部15Bが形成される。このような固体電解質型燃料電池は以下のようにして調製される。イットリアで安定化したジルコニアを用い円形状の固体電解質体(100~500 $\mu$ m厚)1が形成される。固体電解質体1は燃料ガス供給マニホールド、酸化剤ガス供給マニホールド、燃料ガス排出マニホールド、

-26-



酸化剤ガス排出マニホールド用の貫通孔を有する。固体電解質体1の1主面に $\text{Ni-ZrO}_2$ サーメットが100 $\mu$ 厚に溶射され多孔質のアノード2が形成される。固体電解質体1の他の主面にはランタンマンガナイトがスパッタリングされ、50~200 $\mu$ 厚の多孔質なカソード3が形成される。また $\text{Ni-ZrO}_2$ サーメットを用いガラス貯溜のための溝を有するガスケット状のガラス貯溜部16Aがプレス成型され温度1000℃で焼成される。またランタンマンガナイトを用いガスケット状の突起部15Aがプレス成型され温度1000℃で焼成される。セパレート板4Bはランタンクロマイトを用い、燃料ガス供給マニホールド等の貫通孔を有しかつガラス貯溜部16Bと突起部15Bを有する形でプレス成型され、緻密に焼成される。ガラス貯溜部16A, 16Bの中にはガラスオリング12B, 12Cが嵌着される。ガラスとしては融点900℃で作業温度1000℃のソーダライムガラスが用いられる。単セル13とセパレート板4Bとが交互に積層され、燃料ガス供給マニホールド等が貫通孔内にセットされる。燃料電池の動作温度

-27-

第9図はこの発明の実施例に係る燃焼室を有する固体電解質型燃料電池の断面図である。燃焼室34がセルスタックの周囲に設けられる。燃料ガスである天然ガスが水蒸気と共に燃料ガス外部供給管20Aから導入され、改質器22の上部から入り、下でUターンして上部に出て、燃料ガス外部供給管20Bを経てセルスタック19に入る。この間天然ガスは予熱室25で予熱されながら、改質器内の触媒によって水素、CO、及び $\text{CO}_2$ に改質される。このような改質に適した温度は700~850℃であるため、本電池の運転温度800~1000℃からの排ガスや燃焼ガスで十分改質できる。また、酸化剤ガスである空気は酸化剤ガス外部供給管21Aから入って21Bに至る経路によって改質器の廻りをスパイラルに廻って電池の運転温度近くまで予熱され、セルスタック19の上面の中央部から電池内に入る。各反応ガスはセルスタック内で反応したのち、未反応の水素及び酸素と生成した水とが一緒にセルスタックの周囲の炎室24に排出されてくる。そこで混合して燃焼し、燃焼炎23を形成する。この

-28-

が1000℃で維持される。このときアノード2にガラス貯溜部16Aが焼きつけられる。またカソード3には突起部15Aが焼きつけられる。ガラスオリング12B, 12Cは溶融して液体シールが可能となる。反応を終了した燃料ガスと酸化剤ガスは図示しない燃料ガス排出マニホールドと反応ガス排出マニホールドとによって排気される。排出ガスはセルスタックの周辺で燃焼することをせず、隔離された燃焼室内で反応する。

運転終了後はガラスは固化するがソーダライムガラスの線膨張係数はジルコニアやその他の電極材料より大きいので、ガラス貯溜部16A, 16Bで小さい体積を占め、他の電池構成材料に割れの損傷を与えない。

第8図はガスシールの異なる変形例に係るセルスタックを示す断面図である。反応ガス排出マニホールドは用いないのでセルスタック周辺部でのガスシールは行わない。排出ガスはセルスタックの周囲で燃焼する。

(実施例3)

-29-

とき燃焼炎18は炎で直接に改質器22を加熱しないように配置しており、燃焼炎18には小さい孔がけられており、熱の伝達は出来るだけ少なくするように配慮している。燃焼したガスである水蒸気、二酸化炭素ガス、窒素は予熱室25で冷却されて、排ガス孔26を通過して外部に取り出される。しかしこの段階でも排ガスは十分高温であるため、更に温水を生成するのに用いることもできる。

改質器用容器材料や酸化剤ガス外部供給管21A, 21Bには耐熱合金であるインコロイ800Hなどが通しており、燃焼炎18は耐火レンガを薄くしたものやアルミナなどが通している。セルスタック19、炎室24、燃焼炎18、予熱室25は断熱体17Aにより収容される。

第10図は燃焼室の変形例に係る固体電解質型燃料電池を示し、第10図(a)は断面図、第10図(b)は第10図(a)のB-B矢視図である。予熱室25において燃料ガス外部供給管20Aと酸化剤ガス外部供給管21Aとが予熱される。

(実施例4)

-30-

第11図はこの発明のさらに異なる実施例に係るセルスタックのセパレータ膜つき多孔質基板11Cを示し、第11図(a)は平面図、第11図(b)は第11図(a)のF-F矢視図である。多孔質基板11Cは周辺部の酸化剤ガス供給マニホルド6と同じく周辺部の燃料ガス供給マニホルド5、および中央部の燃料ガス排出マニホルド27と酸化剤ガス排出マニホルド28とを有している。さらに酸化剤ガスを周辺部から中央部へと導くリブ状案内羽8Aとガスシール用のリブ状案内羽8Bとが設けられている。セパレータ膜4Cや多孔質基板11Cの材料、製法は第1図に示すセパレータ膜つき多孔質基板11Aの場合と同様である。第12図はこの発明のさらに異なる実施例に係るセルスタックの単セルつき多孔質基板を示し、第12図(a)は平面図、第12図(b)は第12図(a)のF-F矢視図である。単セル13や多孔質基板11Dの材料、製法は第2図に示す単セルつき多孔質基板11Bの場合と同様である。セパレータ膜つき多孔質基板11Cと単セルつき多孔質基板11Dとは積層され、第13図に示すセルスタック19が形成される。

-31-

所定の高温度に維持されるので燃料電池の特性が向上する。

#### (発明の効果)

この発明によれば、反応ガス分配手段の中央部と周辺部との間に放射状に反応ガスを導くので燃料電池各部分材間の全体的なガスシールの必要性がなくなる。ガスシールを行うとしても局部的なシールで足りる。そのために燃料電池の各部分材は自由にスライドして熱膨張収縮を行うことができる。また放射状の反応ガスの流れのために反応ガスのパスを短くすることができ、反応ガスの温度勾配が減少する。このようにして信頼性と特性に優れた固体電解質型燃料電池が得られる。さらに反応ガスの排出ガスは燃焼室において燃焼させることができ、その燃焼熱を利用して熱効率に優れた固体電解質型燃料電池が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例に係るセルスタックのセパレータ膜つき多孔質基板を示し、第1図(a)は平面図、第1図(b)は第1図(a)のA-A矢視図、

る。

#### (実施例5)

第13図はこの発明の異なる実施例に係る燃焼室を有する固体電解質型燃料電池の部分断面図である。燃料ガスは燃料ガス外部供給管20B、第11図と第12図で示される燃料ガス供給マニホルド5、第11図、第12図で示される燃料ガス排出マニホルド27そして燃料ガス外部排出管31Bを導る。酸化剤ガスは酸化剤ガス外部供給管21B、第11図と第12図に示される酸化剤ガス供給マニホルド6、第11図と第12図で示される酸化剤ガス排出マニホルド28そして酸化剤ガス外部排出管31Aを導る。排出ガスは燃焼室30で燃焼する。燃焼熱により燃料ガス外部供給管と燃料ガス外部排出管が加熱され、内部を流れる反応ガスが予熱される。燃焼室30は防災壁32でスタック室33と隔離される。燃焼室30やスタック室33は断熱体17Bにより形成される。反応ガスは予熱されてスタック19に供給されるので燃料電池を構成するセラミックス材料が熱破壊することがない。また燃料電池の単セルの温度が

-32-

第2図はこの発明の実施例に係るセルスタックの単セルつき多孔質基板を示す、第2図(a)は平面図、第2図(b)は第2図(a)のB-B矢視図、第3図はこの発明の実施例に係るセルスタックを示す断面図、第4図は第3図のA部を示す部分拡大図で第4図(a)は加熱前の状態を示す断面図、第4図(b)は加熱後の状態を示す断面図、第5図はこの発明の異なる実施例に係るセルスタックを示し、第5図(a)は断面図、第5図(b)は第5図(a)のC-C矢視図、第6図は案内羽の変形例に係るセルスタックを示し、第6図(a)は平面図、第6図(b)は第6図(a)のD-D矢視図、第7図はガスシールの変形例に係るセルスタックを示す断面図、第8図はガスシールの異なる変形例に係るセルスタックを示す断面図、第9図はこの発明の実施例に係る燃焼室を有する固体電解質型燃料電池の断面図、第10図は燃焼室の変形例に係る固体電解質型燃料電池を示し、第10図(a)は断面図、第10図(b)は第10図(a)のE-E矢視図、第11図はこの発明のさらに異なる実施例に係るセルスタックのセパレータ膜つき多孔質基板を

-34-

-33-

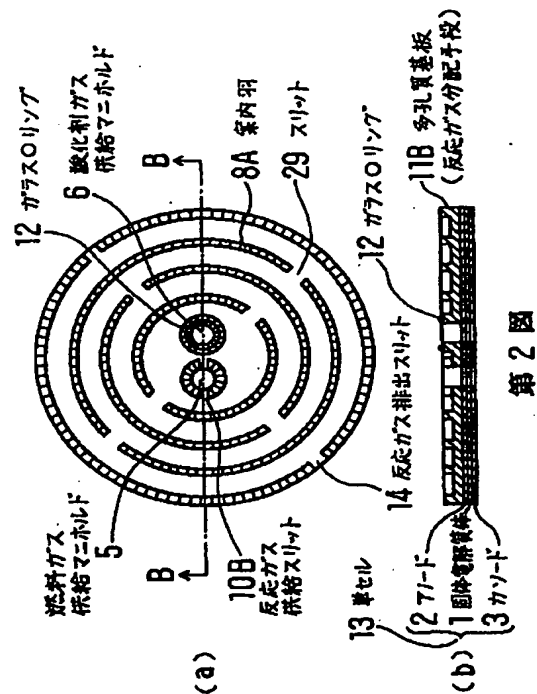
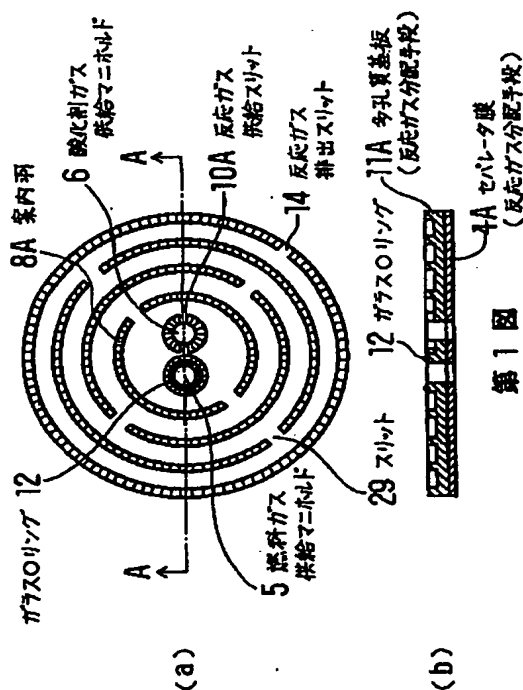
示し、第11図(a)は平面図、第11図(b)は第11図(a)のF-F矢視図、第12図はこの発明のさらに異なる実施例に係るセルスタックの単セルつき多孔質基板を示し、第12図(a)は平面図、第12図(b)は第12図(a)のF-F矢視図、第13図はこの発明の異なる実施例に係る燃焼室を有する固体電解質型燃料電池の部分断面図である。

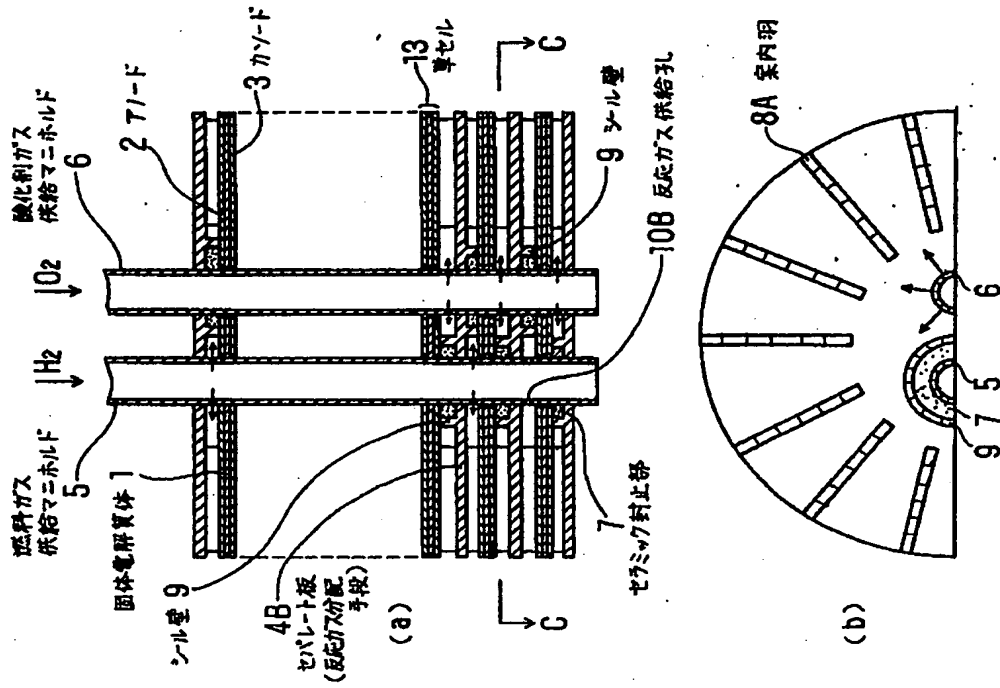
4A、4C：セパレータ膜、5：燃料ガス供給マニホールド、6：酸化剤ガス供給マニホールド、8A：案内羽、11A、11B、11C、11D：多孔質基板（反応ガス分配手段）、17A：断熱体、18：腐蝕体、23：燃焼室、27：燃料ガス排出マニホールド、28：酸化剤ガス排出マニホールド、30：燃焼室、32：防炎壁、34：燃焼室。

代理人山 口 廣

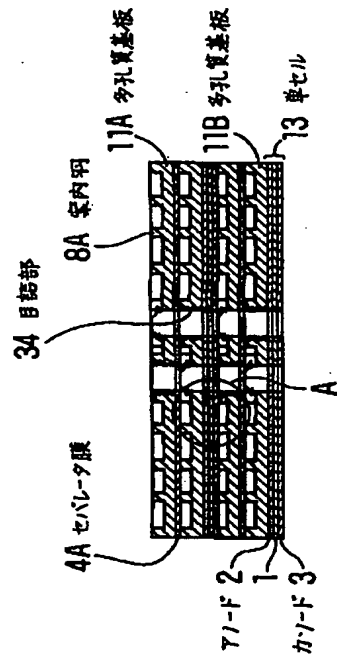


-35-

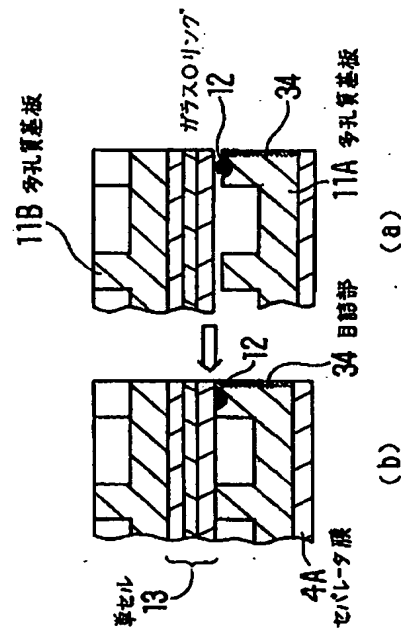




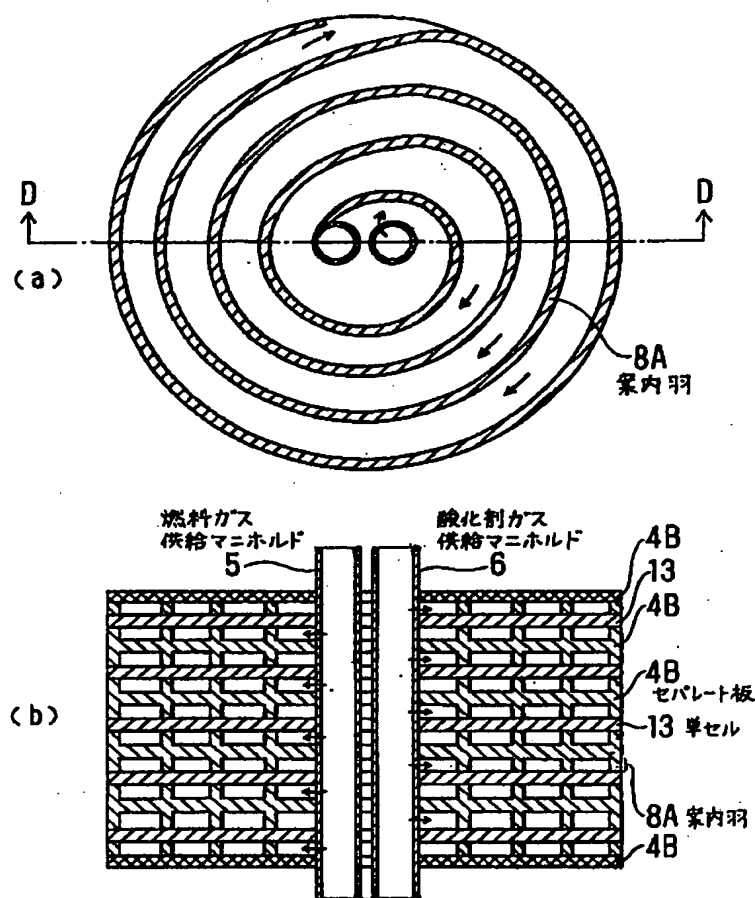
第 5 図



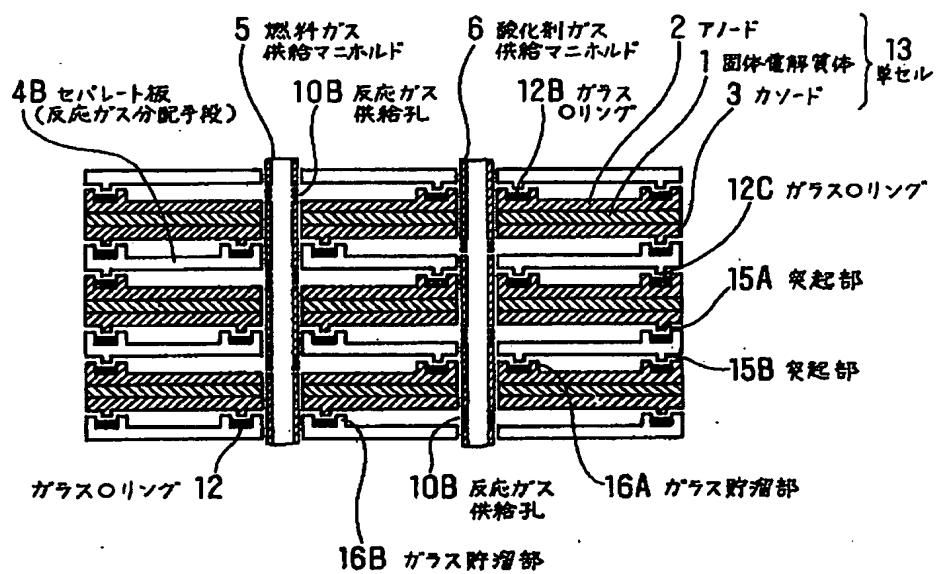
第 3 図



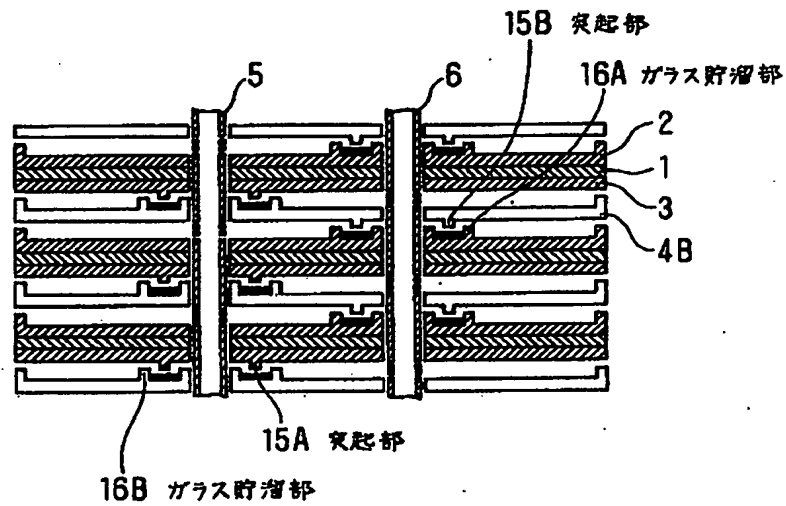
第 4 図



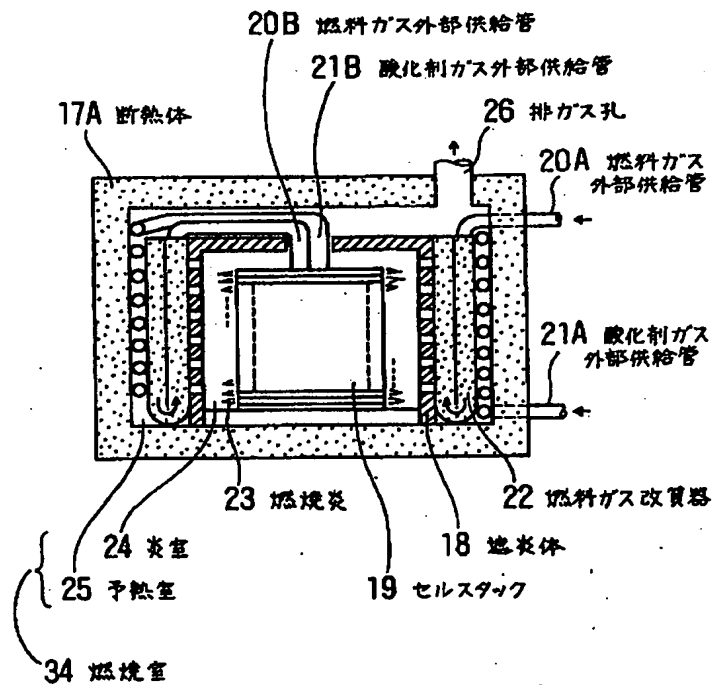
第 6 図



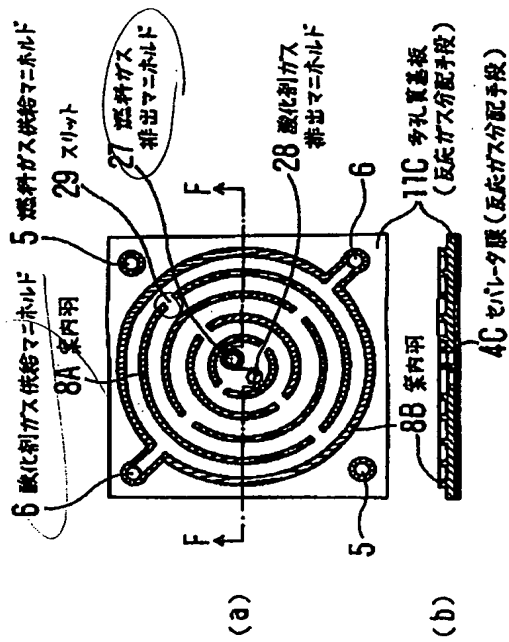
第 7 図



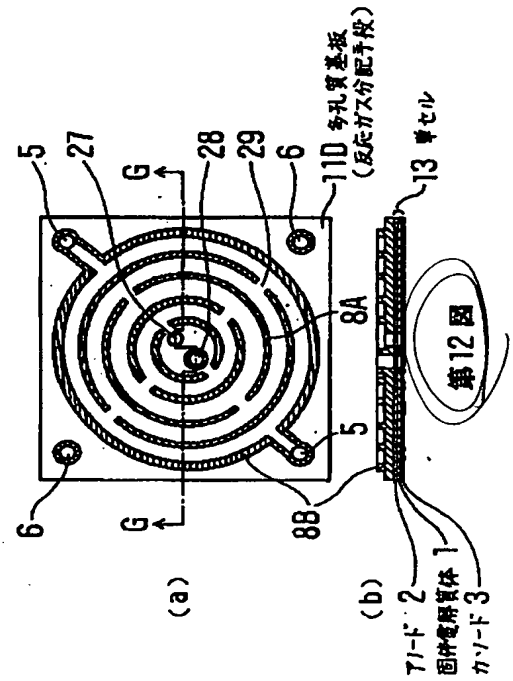
第 8 図



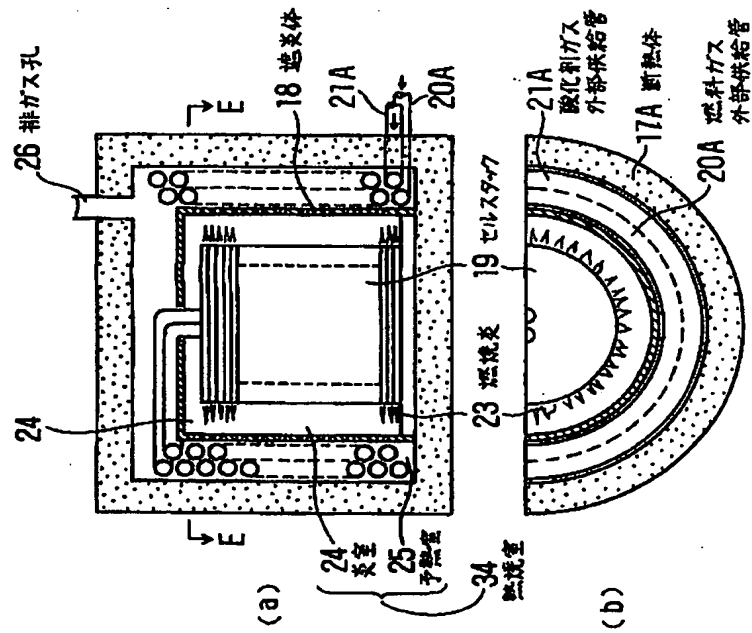
第 9 図



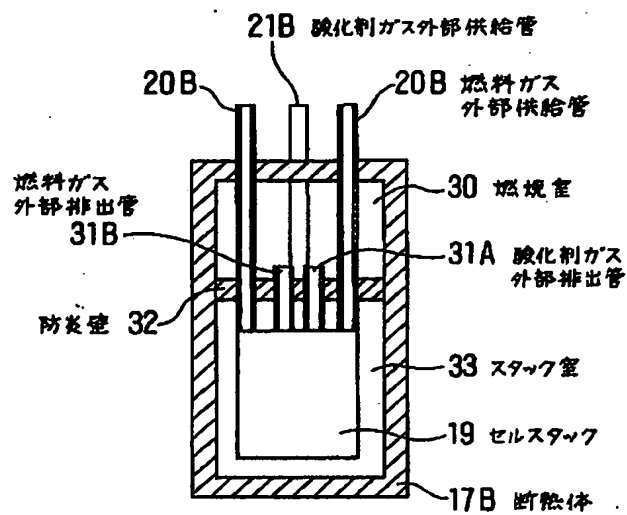
第11図



第12図



第10図



第 13 図

第 1 頁の続き

優先権主張

②昭63(1988)8月22日②日本(JP)②特願 昭63-207898

②昭63(1988)9月5日②日本(JP)②特願 昭63-221545

②昭63(1988)11月1日②日本(JP)②特願 昭63-276532

②平1(1989)4月12日②日本(JP)②特願 昭1-92736

②平1(1989)5月11日②日本(JP)②特願 平1-118302

②平1(1989)5月29日②日本(JP)②特願 平1-135608

⑦発明者

春 藤

泰 之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会  
社内